



特許願4

昭和46年2月12日

特許庁長官殿

1. 発明の名称 ナトリウム-硫黄電池

2. 発明者

住所 大阪府高槻市白梅町3番1号

湯浅電池株式会社内

氏名 平井俊雄

3. 特許出願人

郵便番号 569 電話高槻(0726)75-1161

住所 大阪府高槻市白梅町3番1号

名称 668 湯浅電池株式会社

代表者 湯浅佑一

4. 添附書類の目録

(1) 明細書

(2) 図面

(3) 願書副本



明細書

1. 発明の名称 ナトリウム-硫黄電池

2. 特許請求の範囲

陽極部に多孔度50~98%、孔径10~1000μの電導性結合体を用いることを特徴としたナトリウム-硫黄電池。

3. 発明の詳細な説明

本発明はナトリウム-硫黄電池の陽極部に関するものである。

ナトリウム-硫黄電池は普通作動温度約300°Cで溶融ナトリウムおよび溶融硫黄が次式 $\text{Na} + \text{xS} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_x$ (普通x=5~3) の電気化学反応によつて電気を生みだす高温二次電池であり、理論的に大電流の引き出すことのできる高性能電池である。しかしながら、陽極反応物質である硫黄は電気絶縁体 ($53 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ at 375°C) であるので、電気化学反応を連続的に進めるためには電導性を与える必要がある。電気反応を第1図に従つて説明する。1は陰極の端子、2は溶融ナトリウム、3はナトリウム

②特願昭46-6266 ⑪特開昭47-28431
④公開昭47.(1972)11.1 (全3頁)

審査請求有

⑯日本国特許庁

⑬公開特許公報

序内整理番号	⑮日本分類
6356 51	57 A0
6708 51	57 C0

イオンの透過性を持ち、溶融ナトリウム、溶融硫黄、溶融硫酸ナトリウムには透過性を持たない固体の電解質、一般にはベーターアルミナ製である。陰極端子1と陽極端子6を閉じると、溶融ナトリウムは陰極端子へ電子を投げて、ナトリウムイオン (Na^+) となり、ベーターアルミナ固体電解質3、を通つて陽極反応部分4へ移動する。陰極端子1より外部回路を通つて陽極端子6に達し、電導材(陽極)5、を通つて、陽極反応部分4に含まれている溶融硫酸をイオン化してサルファイドイオン (S^{2-}) とし、生じたサルファイドイオンはナトリウムイオンと反応して多硫化ナトリウムを生じる。

從来、電導材(陽極)として黒鉛粉末のごとき電導性物質で、しかも硫黄あるいは多硫化ナトリウムに耐腐食性のある物質を硫黄に添加したが、各黒鉛粉末間の接触抵抗が大きく、又同時に陽極端子との接触も悪く、放電時の電圧降下が大で、大電流密度で放電できないことが判つた。この問題を解決するために、本発明者は

ナトリウム-硫黄電池の陽極電導材として最適なグラファイト（カーボン）のフェルトあるいはウールを見出した。この電導材は陽極端子より離れた部分にある硫黄に電子を与える、あるいは充電時には反応生成物である多硫化ナトリウムより電子を受け取る座（electrochemical reaction sites）をできる限り多数とし、電極反応をスムーズに進めて、電池性能を向上させる目的で使用するが、この目的のためには、できる限り多孔度が小さく、孔径の小さいグラファイト（カーボン）のフェルト又はウールを使用すればよい。しかしながら、この電導材のために硫黄あるいは多硫化ナトリウムの移動が障害をうけると、電池反応を行ない得る座は充分あつても、物質の移動が不充分となり、分極を大きくし、電池の内部抵抗を増加する結果に陥る。このためには、多孔度の大きい、孔径の大きなグラファイト（カーボン）のフェルト又はウール或はクロスを使用する方が好ましい。この相反する2つの要求を満足すべき形状のグ

-3-

部への端子（ステンレスネット）27より構成されている。28、29はそれぞれ陰極部、陽極部の蓋でガラス半田により密閉されている。電池試験は300°C、電流密度-電圧特性の測定は、各電流密度で10秒放電して、その間の平均電圧を表示した。容量比較は100mA/cdで1.0Vになるまで放電した。グラファイト（カーボン）のフェルト又はウール或はクロスの性能を比較するための基準として、多孔度45%、平均孔径20μの多孔性カーボン（A）を使用した。陽極部を140°Cに加熱後、溶融硫黄を真空注入した。

第3図は多孔度80%、平均孔径240μのグラファイトフェルト（B）を用いた場合と、前記多孔性カーボンを用いた場合の電流密度-電圧特性の比較であり、Aでは70mA/cdで1.0V以下になつたのに対し、Bでは200mA/cdでも1.5Vあり、内部抵抗が大巾に下つてることを示している。電流密度100mA/cd、終止電圧1.0Vの条件で容量を試験した結果、Aでは28WHであつたのに対して、Bでは19.6WHであつた。

-5-

ラフアイト（カーボン）のフェルト又はウールを陽極部の電導材として用いると、電池性能が従来の電導材（例えば黒鉛粉末）使用の場合に比較し、大巾に向上した。以下ナトリウム-硫黄電池、陽極部電導材として本発明者が発明したグラファイト（カーボン）の纖維より成るフェルト又はウール或はクロスの形状を実施例により説明する。

実施例1

第2図はグラファイト（カーボン）のフェルト又はウールの性能を試験するためのナトリウム-硫黄電池である。21は陰極反応物質であるナトリウム、固体電解質管22は、ペーターアルミナ製で厚さ1mm、外径10mm、長さ100mmで、26はステンレス製の陰極端子である。陽極部は陽極反応物質容器を兼ねた筐体25（ステンレス製）の内部にあり、陽極反応物質である硫黄を含浸したグラファイト（カーボン）のフェルト又はウール或はクロス23、それにグラファイト（カーボン）のフェルト又はカーボン23より外

-4-

実施例2

多孔度95%、平均孔径350μ（C）のグラファイトフェルトを使用し、実施例1と同様の比較試験を行つた。その結果を第4図に示した。放電容量は202WHであつた。基準の多孔性カーボンに比較し、高性能であることは明らかである。

実施例3

多孔度97%、平均孔径170μ（D）のカーボンフェルトを使用し、実施例1と同様の比較試験を行つた。その結果を第5図に示した。放電容量は185WHであつた。

実施例4

多孔度99%、孔径100~2000μのグラファイトウール（E）を電導材とした場合には、電圧が放電直後では1.8V程度あるが、不安定で、かつ数秒間で降下する（第6図）。又放電容量は4.1WHであつた。放電電圧が低く、不安定であつた原因は、グラファイトウールと硫黄との接触面積が不足したために分極が大きくなつたためである。放電容量が少いことは硫黄の利用率が低

-6-

いことを示している。

実施例 5

多孔度70%、平均孔径200μのグラファイトクロス(9)を使用した場合には、第7図のごとき結果を得た。放電容量は17.5WHであった。

実施例 6

多孔度65%、平均孔径150μのカーボンフェルト(9)を使用した場合には、第8図のごとき結果を得た。放電容量は9.7WHであったが、これは反応物質である硫黄の絶対量がカーボン量増加のために不足したためである。

実施例 7

多孔度48%、平均孔径8μの多孔性カーボン糊を使用した場合には、第9図のごとき結果を得た。放電容量は3.2WHと小さい。これは硫黄の絶対量の不足と、孔径が小さいために反応生成物の拡散が悪いためである。

以上の実施例により、ナトリウム-硫黄電池の陽極に用いる電導性結合材として多孔度50~98%、平均孔径10~1000μのグラファイト(カ

ーポン)のフェルト又はウール或はクロスを使用することにより、本質的には絶縁物である硫黄に充分な電導性を与え、かつ、反応物質、および反応生成物の拡散あるいは移動を妨げることなく、電池性能を向上させることができる。

従つて本発明はナトリウム-硫黄電池の性能向上に寄与するところは非常に大である。

4. 図面の簡単な説明

第1図はナトリウム-硫黄電池の反応機構を示したもの、第2図は本発明のグラファイト(カーボン)のフェルト又はウール或はクロス23を用いたナトリウム-硫黄電池の一実施例を示す縦断側面図で、21は融融ナトリウム、22は固体電解質、26、27は陰、陽極端子である。第3~9図は各種グラファイト(カーボン)のフェルト又はウール或はクロスを用いたナトリウム-硫黄電池の電流密度-電圧特性図である。

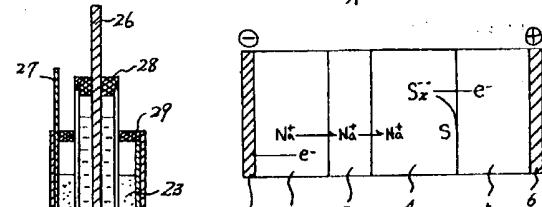
出願人 湯浅電池株式会社

代表者 湯浅佑一

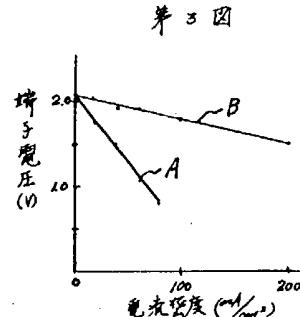


第2図

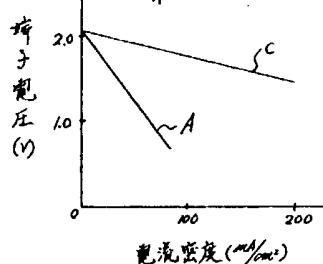
第1図



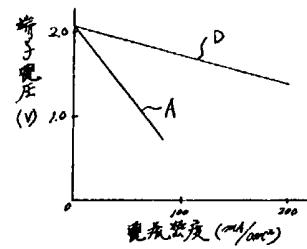
第3図



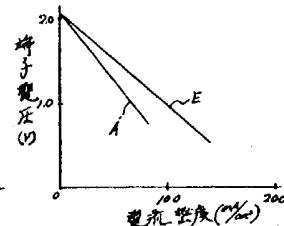
第4図



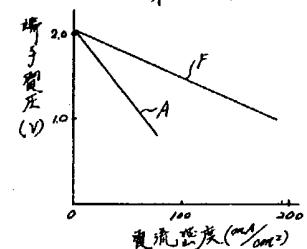
第5図



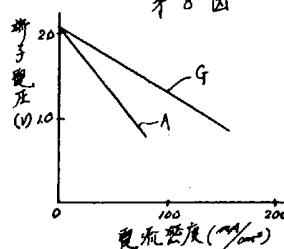
第6図



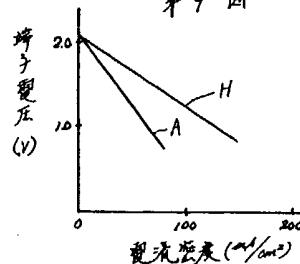
第7図



第8図



第9図



[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

End of Result Set

[Generate Collection](#) [Print](#)

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

DERWENT-ACC-NO: 1972-79995T

DERWENT-WEEK: 197251

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Sodium-sulphur secondary battery - with low voltage drop because of contact resistance

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
YUASA BATTERY CO LTD	YUAS

PRIORITY-DATA: 1971JP-0006266 (February 12, 1971)

[Search Selected](#) [Search ALL](#) [Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 47028431 A			000	

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 47028431A

BASIC-ABSTRACT:

The battery comprises an anode activator or melted sodium, a cathode activator of melted sulphur and a solid electrolyte of beta-Al₂O₃. The sulphur is an electric insulator so that it is necessary to increase conductivity of the sulphur to react electrochemically in the battery. It is essential to use a porous conductor consisting of graphite felt or cloth having a degree of porosity of 50% to 98% with pore dia. of 10 mu to 1000 mu as a cathode member to increase the conductivity of the cathode.

TITLE-TERMS: SODIUM SULPHUR SECONDARY BATTERY LOW VOLTAGE DROP CONTACT RESISTANCE

DERWENT-CLASS: L03

CPI-CODES: L03-E01B;

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)